

531,265

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035662 A1

(51) 国際特許分類: C08G 81/00, C08J 5/22, H01B 1/06, H01M 8/02, 8/10 // C08L 87:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013100

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 14 日 (14.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-300084
2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 信田 浩志 (SHIN-ODA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒305-0821 茨城県 つくば市 春日 2-4 0-1-3 1 5 Ibaraki (JP). 寺原 淳 (TERA-HARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒899-3301 鹿児島県 日置郡 吹上町 中原 9 8 2-1 Kagoshima (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称: ブロック共重合体およびその用途

(57) Abstract: A block copolymer which has at least one block having an acid radical and at least one block having substantially no acid radical, and in which one of terminal groups of a repeating unit in at least one block among all blocks is oxygen and/or sulfur, and at least one repeating unit of a block having substantially no acid radical contains a halogen atom. The block copolymer provides a polyelectrolytic membrane excellent not only in heat resistance and proton conductivity but in water resistance and chemical stability, and is favorably used as an electrolyte, such as a proton conduction film, in a fuel cell.

(57) 要約: 酸基を有するブロックおよび酸基を実質的に有さないブロックをそれぞれ少なくとも一つ有し、全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックにおける繰返し単位の一方向の末端基が、酸素及び/又は硫黄であって、かつ酸基を実質的に有さないブロックの繰返し単位の少なくとも一つが、ハロゲン原子を含むブロック共重合体に関する。本発明のブロック共重合体は、耐熱性、プロトン伝導性に優れるのみならず耐水性、化学的安定性にも優れた高分子電解質膜を与え、燃料電池のプロトン伝導膜等の電解質として有用である。

WO 2004/035662 A1

明細書

ブロック共重合体およびその用途

技術分野

本発明は、ブロック共重合体、なかでも燃料電池における高分子電解質として好適に用いられるブロック共重合体に関する。

背景技術

固体高分子型燃料電池に用いられるプロトン伝導性の高分子電解質として、従来、ナフイオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするパーフルオロアルキルスルホン酸系の高分子電解質が、燃料電池に用いた際の特性に優れることから主に使用されてきている。しかしながらこの電解質は、製膜物のフィルム強度、耐熱性等が低いという問題があった。

一方、耐熱性に優れフィルム強度の高い製膜物を与える高分子電解質として、芳香族ポリエーテルにスルホン酸基を導入した例えば、スルホン化ポリエーテルケトン（特表平11-502249号公報）、あるいは、スルホン化ポリエーテルスルホン（特開平10-45913号公報および特開平10-21943号公報）の研究も進められている。これらの高分子は一般に、導入されるスルホン酸基の量が多いほどプロトン伝導度が高くなるが、同時にポリマーの吸水率が高くなる傾向がある。そして、吸水性の高いポリマーから作成されたフィルムは、燃料電池に用いた場合、該電池使用中に生成する水によって大きな寸法変化を生じその強度が低下するという問題があった。

この問題を解決する高分子として、既に、スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロック共重合体が提案されている（特開2001-250567）。

発明の開示

本発明者らは、ブロック共重合体について検討を重ねた結果、酸基を実質的に有さないブロックが、ハロゲン原子を含む特定の繰返し単位からなるブロックであるブロック共重合体が、さらに耐水性に優れ、高分子電解質、とりわけ燃料電池のプロトン伝導膜として有用であることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、酸基を有するブロックおよび酸基を実質的に有さないブロックをそれぞれ少なくとも一つ有し、全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックの繰返し単位の一方向の末端基が酸素及び／又は硫黄であって、かつ酸基が実質的に導入されていないブロックの繰返し単位の少なくとも一つがハロゲン原子を含むことを特徴とする実用的に優れたブロック共重合体及びその用途を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、ブロック共重合体とは2個以上のブロックが直接結合あるいは連結基を介して結合した高分子、すなわち繰返し構造の異なる2種類以上のブロックが複数組み込まれた高分子のことをいう。

本発明の共重合体は、酸基を有するブロックおよび酸基を実質的に有さないブロックをそれぞれ少なくとも一つ有するものであり、酸基を有するブロックは、ブロックを構成する繰返し単位1個あたり平均0.5個以上の酸基が結合しているブロックが好ましい。一方、酸基を実質的に有さないブロックは、ブロックを構成する繰返し単位1個あたりの酸基が平均0.1個以下であるブロックが好ましい。

また全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックの繰返し単位の一方向の末端基が酸素及び／又は硫黄であり、該繰返し単位間の結合は、例えば、炭素-酸素結合の酸素、または炭素-硫黄結合の硫黄を介している。

本発明の共重合体は、酸基を実質的に有さないブロックの繰返し単位が、ハロゲン原子を含むことを特徴とするものである。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などが挙げられ、中でもフッ素が好ましい。

ここで、ハロゲン原子は、繰返し単位の主鎖に直接置換していても、側鎖に含まれていてもよい。主鎖にハロゲン原子が直接置換しているブロックとしては、例えば炭素数6～18のハロゲン化アリーレン基、炭素数6～18のハロゲン化アリーレンオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基等のハロゲン原子が直接置換した基を主鎖に含むポリエーテル類、ポリスルフィド類、ポリフェニレン類、ポリケトン類、ポリスルホン類等の高分子、さらにはポリ(ハロゲン化アルキレン)類などが挙げられる。

炭素数6～18のハロゲン化アリーレン基の例としては、例えば、テトラフルオロフェニレン基、オクタフルオロビフェニレン基等が挙げられる。

炭素数6～18のハロゲン化アリーレンオキシ基の例としては、例えば、テトラフルオロフェレンジオキシ基、オクタフルオロビフェレンジオキシ基等が挙げられる。

炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基の例としては、例えばジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロテトラメチレン基、1,1,2-トリフルオロ-2-クロロエチレン基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンタメチレン基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘプタメチレン基等が挙げられる。

炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基の例としては、例えばテトラフルオロエレンジオキシ基、オクタフルオロテトラメチレン-1,4-ジオキシ基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンタメチレンジオキシ基、2,

2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘプタメチレンジオキシ基等が挙げられる。

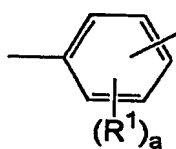
また側鎖にハロゲン原子を含むブロックとしては、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基等のハロゲン原子が置換した基を側鎖に含むポリエーテル類、ポリスルフィド類、ポリフェニレン類、ポリケトン類、ポリスルホン類等の高分子が挙げられる。

炭素数1～10のハロゲン化アルキル基の例としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基の代表例としては、例えばペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

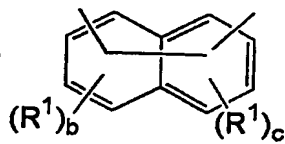
酸基を実質的に有さないブロックは、とりわけその繰返し単位が一般式[1]で表される高分子であることが好ましい。



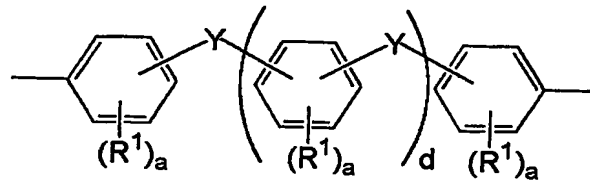
式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は互に独立に下式[2]、[3]または[4]で示される芳香族基を表す。



[2]



[3]



[4]

R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ヒドロキシ基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。 R^1 が複数ある場合は、それらは同一であっても異なっても良いし、 R^1 同士が結合してその結合が環状構造の一部となってもよい。 a 、 b 、 c はそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、 b と c の和は0～6であり、 d は0～2の整数を表す。 Y は、直接結合、 $-\text{O}-$

一、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～6のアルキレンジオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表す。Yが複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。R¹、Y（複数ある場合は、そのうちの少なくとも1個）のいずれかはハロゲン原子を含む。R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表し、2つのR²は、同一であっても異なっても良く又R²同士が結合してその結合が環状構造の一部となってもよい。

ここで、R¹における、炭素数1～10のアルキル基の例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキル基の例としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基の例としては、例えばペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子の代表例としては、例えばフッ素、塩素、臭素等が挙げられる。またR¹同士が結合してその結合が環状構造の一部を構成している場合、環状構造の一部としては、例えばエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ブタジエニレン、エチレン-1, 2-ジオキシ、ビフェニル-2, 2'-ジイル等の2価の構造が挙げられる。

R¹としては、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンが好ましく、中でもトリフルオロメチル基、フルオロ基がより好ましい。

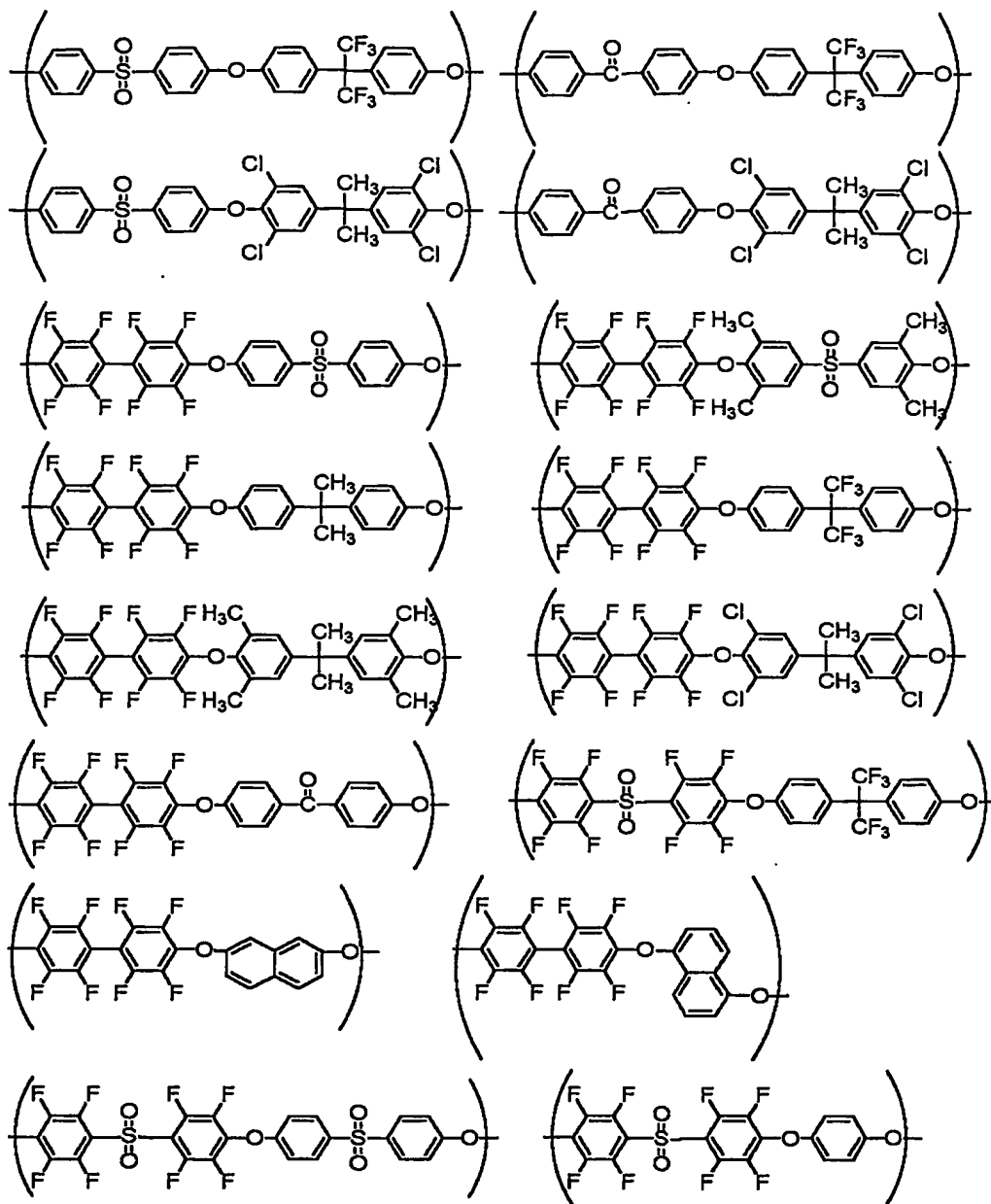
またYにおける、炭素数1～6のアルキレン基の例としては、例えば、メチレン基、エチレン基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基の例としては、例えば、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロブチレン基、1, 1, 2-トリフルオロ-2-クロロエチレン基等の他に、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタメチレン基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘプタメチレン基等の部分ハロゲン化アルキレン

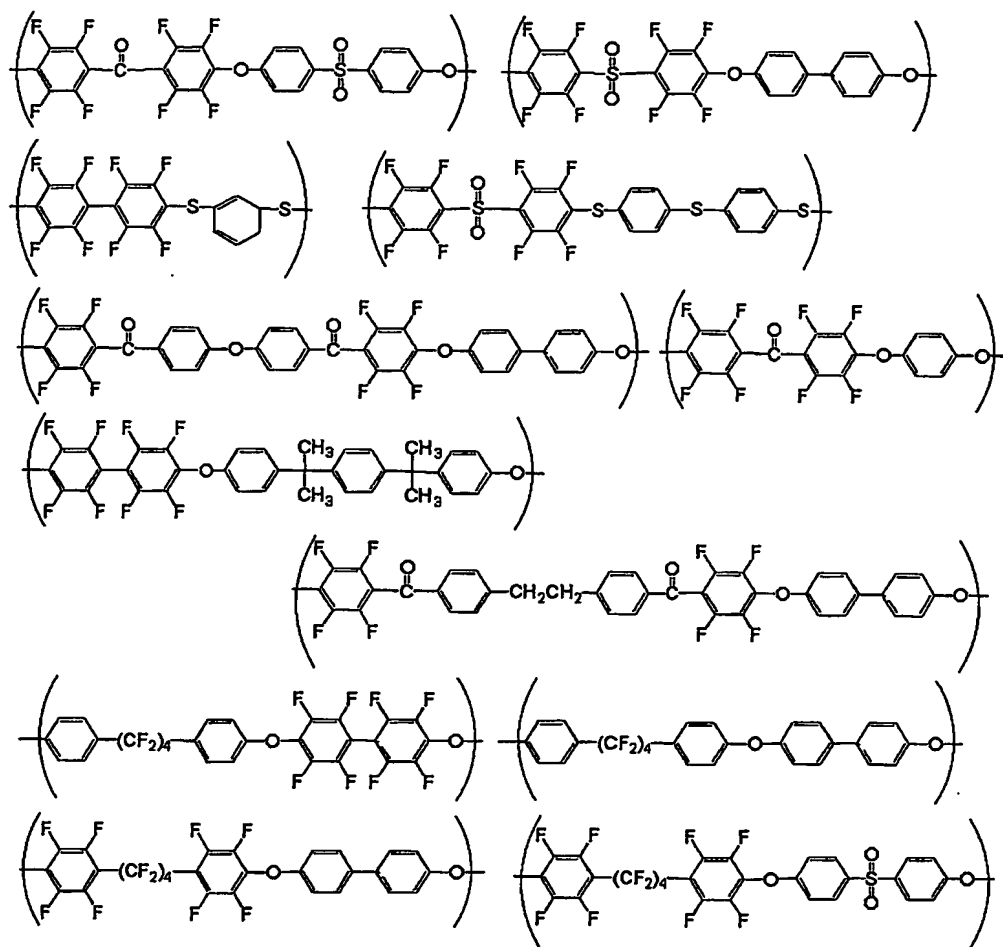
基などが挙げられる。炭素数1～6のアルキレンジオキシ基の例としては、例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基の例としては、例えば、テトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロテトラメチレンジオキシ基等の他に、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタメチレンジオキシ基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘプタメチレンジオキシ基等の部分ハロゲン化アルキレンジオキシ基などが挙げられる。

R^2 における炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基の例としては、例えば上記と同様のものが挙げられる。また2個の R^2 が結合してその結合が環状構造の一部を構成する場合、環状構造としては例えばシクロヘキサン環、フルオレン環等が挙げられる。

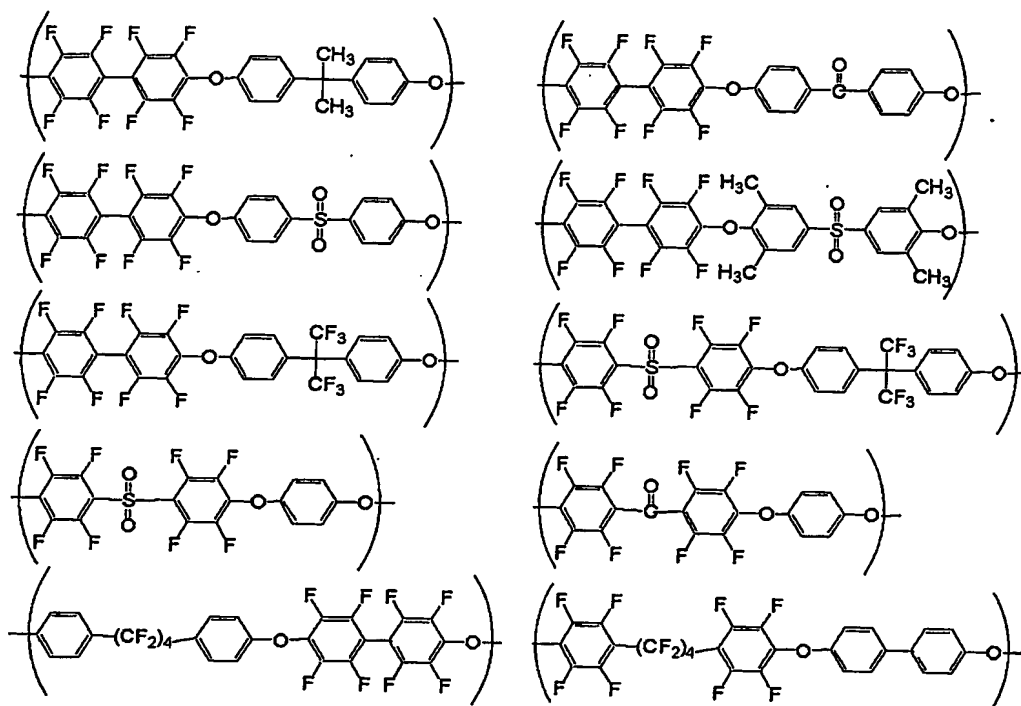
Yとしては直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基が好ましく、中でも $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ がより好ましい。

一般式〔1〕で表される繰り返し単位を有する例としては、たとえば下記のような繰り返し単位構造を有するポリ(アリーレンエーテル)あるいはポリ(アリーレンスルフィド)が好ましく用いられる。





中でも、下記のような構造を有する繰り返し単位がさらに好ましい。



上記のような一般式〔1〕で表される繰返し単位を有するブロックの前駆体は、例えば、対応するジハロゲノ化合物と対応するジオール化合物をアルカリ存在下に溶媒中で縮合する等の公知の方法により製造することができる。より具体的には、例えば一般式〔1〕で示される繰返し単位を有するブロックの前駆体の一例である、ポリ（オキシ—4，4′—オクタフルオロビフェニレンオキシ—1，4—フェニレンスルホン—1，4—フェニレン）は、例えば、デカフルオロビフェニルと4，4′—ジヒドロキシジフェニルスルホンとを重縮合して製造することができる。

アルカリとしては、炭酸カリウム等、公知のものを用いることができる。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることができるが、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N，N—ジメチルホルムアミド、N，N—ジメチルアセトアミド、N—メチルピロリドン、N，N′—ジメチルイミダゾリジノン、ジフェニルスルホン等が好ましく用いられる。

重合反応の反応温度は、通常20℃～300℃、好ましくは50℃～200℃

である。

該ブロック前駆体の数平均分子量は2000～500000が好ましく、より好ましくは5000～300000であり、さらに好ましくは、8000～100000のものが用いられる。数平均分子量が2000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が500000より大きいと、後のブロック共重合工程あるいは製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合がある。

本発明の共重合体は、上記のようなブロック、すなわち酸基を実質的に有さないブロックにおける繰返し単位が、ハロゲン原子を含むことを特徴とするものであるが、もう一方のブロックである酸基を有するブロックとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリ(フェニルグリシジルエーテル)、ポリ(アリーレンスルフィド)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ(フェニルメチルシロキサン)、ポリ(ジフェニルシロキサン)、ポリ(フェニルメチルフォスファゼン)、ポリ(ジフェニルフォスファゼン)、エポキシ樹脂等が、スルホン酸基、スルホニルイミド基、ホスホン酸基、カルボン酸基等の酸基を有するブロックが挙げられる。

酸基としては、スルホン酸基、スルホニルイミド基であることが好ましい。

酸基を有するブロックの繰返し単位における酸基の数は、通常、該繰返し単位あたり平均0.5個以上であるが、平均1.0個以上であることが好ましい。また、該繰返し単位が芳香環を有する場合、芳香環あたり平均0.5個以上の酸基を有している場合が好ましく、とりわけ実質的に全ての芳香環が少なくとも1個ずつ以上酸基を有している場合が好ましい。またかかる酸基は芳香環に直接結合していてもよいし、アルキレン、オキシアルキレン、フェニレン、オキ

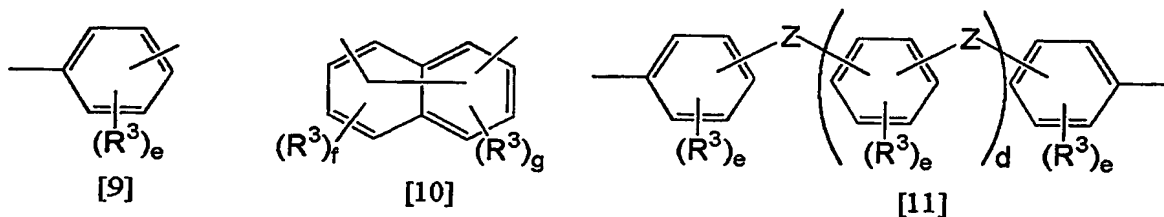
シフェニレンなどの連結基を介していてもよい。

酸基を有するブロックの中でも、下記一般式〔5〕で表される繰り返し単位と上記のような酸基を有するブロック、下記一般式〔6〕で表される繰り返し単位と上記のような酸基を有するブロック、下記一般式〔7〕で表される繰り返し単位と上記のような酸基を有するブロック、または下記一般式〔8〕で表される単位を有するブロックが好ましい。

一般式〔5〕



式中、 X^2 は酸素原子または硫黄原子を表す。 Ar^3 、 Ar^4 は互に独立に下式〔9〕、〔10〕又は〔11〕で示される芳香族基を表す。



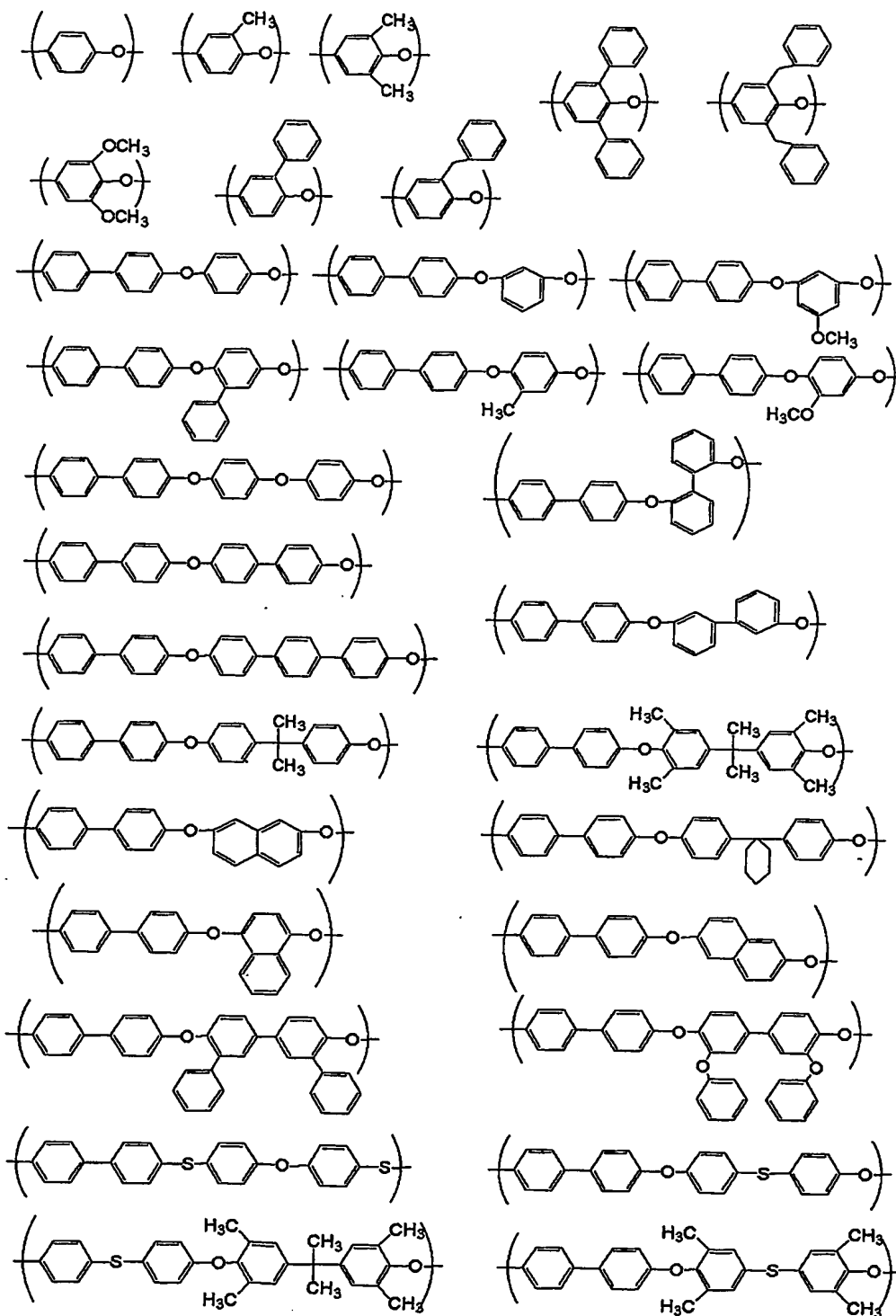
R^3 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表わす。 e は0～3の整数を表し、 d は前記と同じ意味を表す。 f 、 g は0～4の整数を表すが、 f と g の和は0～5である。 R^3 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよいし、 R^3 同士が結合してその結合が環状構造の一部を構成していてもよい。 Z は直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^2)_2-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～20のアルキレンジオキシ基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表し、 Z が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 R^2 は前記と同じ意味を、 R^4 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

ここで、 R^3 における炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル

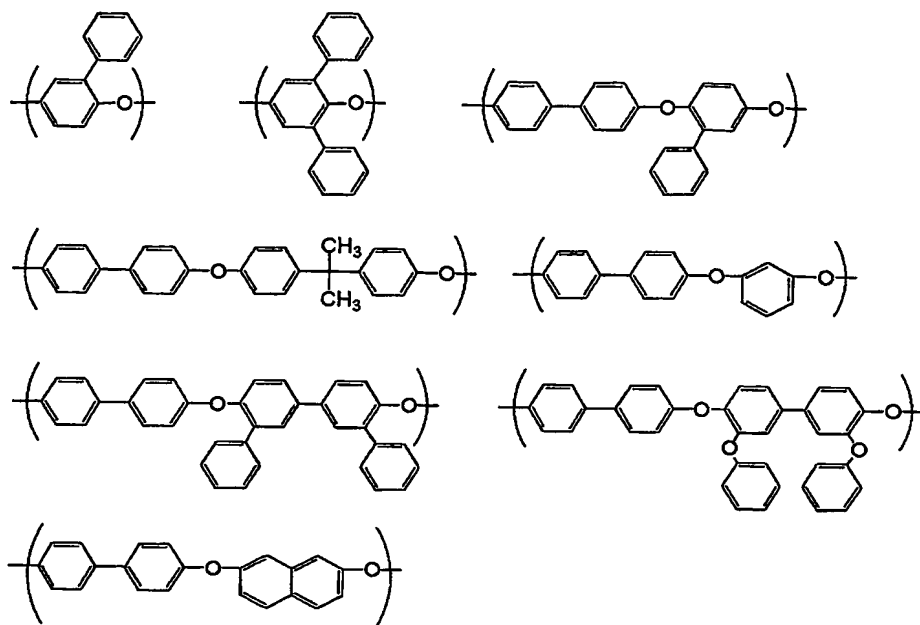
基、エチル基、プロピル基等が、炭素数1～6のアルキルオキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

またZにおける炭素数1～20のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基としては、例えばジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロブチレン基などが挙げられる。また炭素数1～20のアルキレンジオキシ基としては、例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等が、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基としては、例えばジフルオロメチレンジオキシ基、テトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロブチレンジオキシ基などが挙げられる。R⁴における炭素数1～6のアルキル基としては、R³の場合と同様なものが挙げられる。

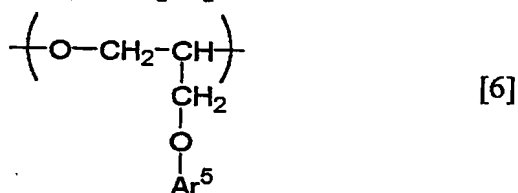
一般式〔5〕で表される繰り返し単位を有する例としては、例えばポリ（アリーレンエーテル）類、ポリ（アリーレンスルフィド）類などが挙げられる。中でも、下記のような構造を有する繰り返し単位が好ましい。



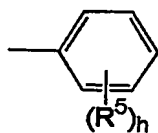
下記のような構造を有する繰り返し単位がさらに好ましい。



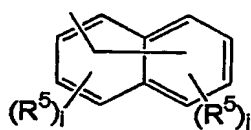
一般式 [6]



式中、 Ar^5 は下式[12]又は[13]で示される芳香族基を表す。



[12]



[13]

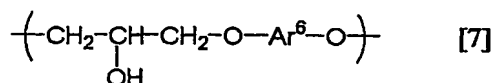
式中、 R^5 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表わし、 h は0～4の整数を、 i は0～3の整数を、 j は0～4の整数を表し、 i と j の和は0～6のである。 R^5 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよいし、 R^5 同士が結合してその結合が環状構造の一部を構成していてもよい。

ここで、炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。炭素数1～6のアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エ

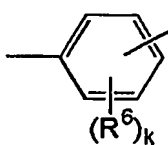
トキシ基等が挙げられる。

また、 Ar^5 の例としては、例えばフェニル基、*o*-トルイル基、*m*-トルイル基、*p*-トルイル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,5,6-テトラメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2-ビフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

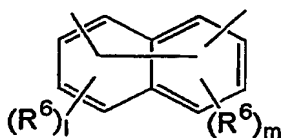
一般式 [7]



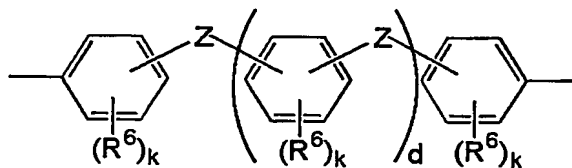
式中、 Ar^6 は下式[14]、[15]又は[16]で示される芳香族基を表す。



[14]



[15]



[16]

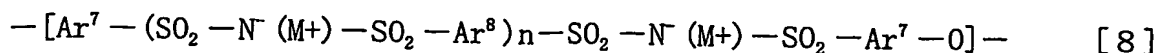
R^6 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表わし、 k は0～3の整数を、 l 、 m は0～4の整数を表し、 l と m の和は0～5である。 R^6 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよいし、 R^6 同士が結合して環状の部分構造を形成していてもよい。 Z 、 d は前記と同じ意味を表す。

ここで、炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。炭素数1～6のアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

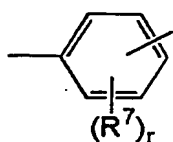
また、 Ar^6 の代表例としては、例えば*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、4,4'-ビフェニリレン基、2,4'-ビフェニリレン基、イソプロピリデンジフェニレン基、ヘキサフルオロイソプロピ

リデンジフェニレン基等が挙げられる。

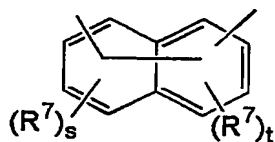
一般式 [8]



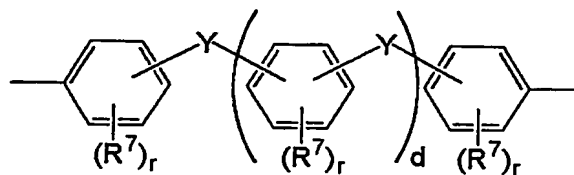
式中、 Ar^7 、 Ar^8 は、は互に独立に下式[17]、[18]又は [19]で示される芳香族基を表し、 n は、0～3の整数を、 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン及びアンモニウムから選ばれるイオンを表す。



[17]



[18]



[19]

R^7 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、ヒドロキシル基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基またはハロゲン原子を表し、 r 、 s 、 t は0～4の整数を表し、 s と t の和は0～6である。 R^7 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよいし、 R^7 同士が結合してその結合が環状構造の一部を構成していてもよい。 Y 、 d は、前記と同じ意味を表す。

ここで、炭素数1～10のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、炭素数6～12のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数1～10のアルキルオキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。

M^+ のイオン解離度は隣接する芳香族基、 Ar^7 、 Ar^8 の置換基によって変化し、置

換基の電子吸引性が高いほどイオン解離度が高くなる。従って、 Ar^7 、 Ar^8 としては電子吸引性の高い置換基で置換されているもの、例えばハロゲン原子またはハロゲン原子を有する基で置換されているものが好ましく、フルオロ原子またはフルオロ原子を有する基で置換されているものがより好ましい。中でも Ar^7 、 Ar^8 が、テトラフルオロフェニレン基である場合には、 M^+ のイオン解離度が高いことからとりわけ好ましい。

また M^+ としては、水素イオン、アルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンが挙げられるが、高分子電解質を燃料電池に用いる場合、 M^+ は水素イオンであることが好ましい。

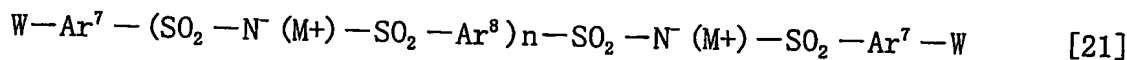
前記一般式〔5〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリ（フェニレンエーテル）の場合、フェノールを触媒存在下で酸化する酸化重合法や、ハロゲン化フェノールを触媒とアルカリ存在下に縮合するいわゆるウルマン反応と呼ばれる方法等により製造できる。また、該前駆体は、ジハロゲノ化合物とジオール化合物とをアルカリ存在下（場合により触媒存在下）に縮合する方法により製造することもできる。

また一般式〔6〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、例えば特開2001-250567記載の方法等、公知の方法に準拠して得られる。

一般式〔7〕で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、一般に公知の合成方法により合成することができ、例えば特開2001-250567記載の方法に準拠して得られる。

一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックは、たとえば下式〔21〕で示される化合物と式〔22〕で示される芳香族ジオールとを重合させる方法により合成さ

れる。



(式中、 Ar^7 、 Ar^8 、 n 、 M^+ は前記と同じ意味を表す。 R^8 は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基又は2価の芳香族基を表し、 W はハロゲン原子、ニトロ基を表す。)

上式[21]で示される化合物は、次のようにして製造できる。

$n=0$ のものは、例えば、対応するスルホニルクロリド化合物である $W-Ar^7-SO_2Cl$ と、スルホンアミド化合物である $W-Ar^7-SO_2NH_2$ とを塩基存在下、反応させることにより容易に製造することができる。

なお、ここで用いられるスルホンアミド化合物は、例えば対応するスルホニルクロリド化合物である $W-Ar^7-SO_2Cl$ を塩基存在下、アンモニアまたは塩化アンモニウム等と反応させることにより製造することができる。

また $n=1$ のものは、例えば、スルホンアミド化合物である $W-Ar^7-SO_2NH_2$ と対応するビススルホニルクロリド化合物である $ClSO_2-Ar^8-SO_2Cl$ との反応、またはスルホニルクロリド化合物である $W-Ar^7-SO_2Cl$ と対応するビススルホンアミド化合物である $NH_2SO_2-Ar^8-SO_2NH_2$ との反応により容易に製造することができる。反応は、例えば $n=0$ の場合と同様な条件で実施される。ここで用いられるビススルホンアミド化合物もまた、対応するビススルホニルクロリド化合物をアンモニアまたは塩化アンモニウム等と反応させることにより製造することができる。

また n が2及び3のものは、例えば、ビススルホニルクロリド化合物およびビススルホンアミド化合物と、スルホニルクロリド化合物またはスルホンアミド化合物とを反応させることにより製造することができる。ただし、化合物[21]の段階での精製が難しい場合が多く、最終的なポリマーの分子量を上げることが困難

である場合があるので、 $n = 0$ または $n = 1$ の化合物[21]を用いることが好ましい。

化合物[21]の製造に用いるスルホニルクロリド化合物の代表例としては、例えば4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、トリフルオロベンゼンスルホニルクロリド、テトラフルオロベンゼンスルホニルクロリド、ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド、4-クロロベンゼンスルホニルクロリド、3-クロロベンゼンスルホニルクロリド、2-クロロベンゼンスルホニルクロリド、ジクロロベンゼンスルホニルクロリド、トリクロロベンゼンスルホニルクロリド、4-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、3-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、2-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、ジブロモベンゼンスルホニルクロリド、4-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、3-ニトロベンゼンスルホニルクロリド等が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。また、これらのスルホニルクロリド化合物の代わりにスルホニルフルオライド化合物を用いてもよい。

化合物[21]の製造に用いるビススルホニルクロリド化合物の代表例としては、例えば1, 4-ベンゼンジスルホニルクロリド、1, 3-ベンゼンジスルホニルクロリド、1, 2-ベンゼンジスルホニルクロリド、4, 4'-ビフェニルジスルホニルクロリド、ナフタレンジスルホニルクロリド等が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。また、これらのビススルホニルクロリド化合物の代わりにビススルホニルフルオライド化合物を用いてもよい。

化合物[22]で表されるジオール化合物として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオ

ロー1, 6-ヘキサンジオール、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、2-メチルハイドロキノン、2, 6-ジメチルハイドロキノン、2-メトキシハイドロキノン、2-フェニルハイドロキノン、2, 6-ジフェニルハイドロキノン、ハイドロキノンスルホン酸、2-メチルレゾルシノール、2, 4-ジメチルレゾルシノール、2-フェニルレゾルシノール、2, 4-ジフェニルレゾルシノール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、6, 7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸、2, 7-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジスルホビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジスルホジフェニルスルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、これらのアルカリ金属塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。

中でもエチレングリコール、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロー1,

5-ペンタンジオール、ハイドロキノン、ハイドロキノンスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、これらのアルカリ金属塩等が反応性が高く、好ましく用いられる。

化合物[21]と芳香族ジオール[22]との重合反応は、アルカリの共存下を実施する公知の方法に準拠して実施し得る。アルカリとしては、重合活性を有する公知のものが使用できる。好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩などが使用される。中でも水素化ナトリウム、炭酸カリウムが好適に用いられる。

また重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来るが、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジフェニルスルホン等が好ましく用いられる。重合反応の反応温度は、通常20℃～300℃、好ましくは50℃～200℃である。

上記式[5]～[8]で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体の数平均分子量は2000～500000が好ましく、より好ましくは3000～300000であり、さらに好ましくは5000～100000のものが用いられる。数平均分子量が2000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が500000より大きいと、後のブロック共重合工程あるいは製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

本発明のブロック共重合体は、酸基を有するブロックと酸基を実質的に有さないブロックとをそれぞれ少なくとも一つ有するものである。該ブロック共重合体の製造方法としては、例えば、①これら2種以上のブロックの前駆体を化学結合させた後、酸基を導入する方法、②ブロックの前駆体に酸基を導入した後、ブロック共重合体を合成する方法等が挙げられる。なお、ブロックの前駆体とは、ブロック共重合前の各ブロックに対応するオリゴマーないしはポリマーであって、ブロック同士の結合を形成するための反応部位をもつもののことをいう。

ブロックの前駆体を化学結合させる方法自体には特に制限はなく、それぞれのブロックの組合せに応じた適切な公知の方法を用いることができる。ブロック共重合体の代表的製造方法としては、例えばブロック前駆体の末端同士を結合させる方法、ブロック前駆体の末端を連結剤を介して結合させる方法、前駆体にモノマーを重合させる方法が挙げられる。

例えば、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔5〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリ（フェニレンエーテル）類とを結合させる場合、末端に水酸基が残存したポリ（フェニレンエーテル）類と末端にハロゲン基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法が挙げられる。また、末端に水酸基が残存したポリ（フェニレンエーテル）類と末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体とを結合させる場合は、4，4'-ジフルオロベンゾフェノンまたはデカフルオロビフェニル等のハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

また、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔6〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリ（フェニルグリシジルエーテル）類とを結合

させる場合、例えば末端に水酸基を有する一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体をアルカリ金属フェノレートに変換し、これを重合開始点として芳香環を含むグリシジルエーテルの開環重合を行うことにより製造することができる。

また、エピクロロヒドリン等のブロック化反応に使用できるハロゲン原子を有する基を含むグリシジルエーテルをフェニルグリシジルエーテルと共重合したブロックの前駆体をまず合成し、これと末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法によっても製造し得る。

一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔7〕で示されるブロックの前駆体の一例であるエポキシ樹脂とを結合させる場合、エポキシ樹脂の末端に残存するグリシジル基を一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体の末端に残存する水酸基に開環付加させて結合させる方法が挙げられる。

また、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔8〕で示される繰返し単位を有するブロックの前駆体とを結合させる場合、例えば末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、末端にハロゲン原子を有する基が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法、末端にハロゲン原子を有する基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、末端に水酸基が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法等が挙げられる。末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と末端に水酸基が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とを結合させる場合は、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンまたはデカフルオロビフェニル等のハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。末端にハロゲン原子を有する基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と末端にハロゲン原子を有する基

が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とを結合させる場合は、例えばヒドロキノンまたはビフェノール等のジオール化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

上記のようなブロック共重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。かかる溶媒としては、前記と同じ溶媒が挙げられ、溶解性が高いことからアミド系溶媒、スルホキシド系溶媒が好ましい。ここで、アミド系溶媒としては、例えばN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、スルホキシド系溶媒としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

ブロック共重合反応は、通常20℃～250℃程度で実施され、より好ましくは50℃～200℃程度である。

該ブロック共重合体の数平均分子量は5000～1000000が好ましく、より好ましくは10000～500000であり、さらに好ましくは15000～300000のものが用いられる。数平均分子量が5000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が100000より大きいと、後の製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

本発明に用いるブロック共重合体は、酸基を実質的に有さないブロックがブロック共重合体全体に対して40～95重量%であることが好ましく、60～90重量%であることがさらに好ましい。酸基を実質的に有さないブロックが95重量%より多い場合は、酸基導入後のブロック共重合体中の酸当量が小さいために十分な高分子電解質としての性能が得られない場合があります、また、40重量%より少ない場合は酸基導入後のブロック共重合体の耐水性が低下する場合があります。

上記①の方法を用いる場合、例えば一般式[1]と一般式[5]～[8]からなるブロック共重合体を、濃硫酸と反応させることにより、スルホン酸基を有するブロック共重合体を製造することができる。この場合の一般式[1]中の R^1 または Y は電子吸引性基であることが好ましい。また、たとえば一般式[5]～[8]中にヒドロキシル基、メチル基、プロモ基などがある場合、これらを酸化、縮合反応などによりスルホン酸基、スルホアルキルオキシ基、ホスホン酸基等に変換することで酸基を導入することもできる。

上記②の方法を用いる場合、一般式[5]、[6]、[7]ないし[8]からなるブロックを合成してから、該ブロックに酸基を導入した後、一般式[1]で表されるブロックを結合させる方法がある。また、酸基の置換したモノマーを用いて一般式[5]、[6]、[7]ないし[8]からなるブロックを合成した後、一般式[1]で表されるブロックを結合させる方法もある。

上記製法にて得られたブロックまたは、ブロック前駆体は¹H NMR, ¹³C NMR, IR等の公知の方法で同定することができ、またその分子量はGPC法により決定することができる。同定はブロック共重合とした後でもよいが、好ましくはブロック共重合体とする前に同定する方がよい。

本発明におけるブロック共重合体のイオン交換容量（高分子電解質1 g当たりの酸基のモル数）は0.5 meq/g～3 meq/gが好ましく、より好ましくは0.8 meq/g～1.8 meq/gである。イオン交換容量が0.5 meq/gより低いと十分なイオン伝導度を得られず高分子電解質としての特性が低下する場合がある。イオン交換容量が3 meq/gより高い場合、耐水性が低下する場合がある。

かくして、本発明のブロック共重合体が製造されるが、本発明のブロック共重

合体をリチウム電池や燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する際には、通常、フィルムの形態で使用される。本発明のブロック共重合体からフィルムを製造する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましい。

溶液キャスト法の具体例としては、例えばブロック共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板やテフロン（登録商標）の板等の上に流延塗布し、溶媒を必要により減圧下、加熱して除去することにより製膜する方法が挙げられる。

またイオン伝導性の向上などを目的として、低分子電解質や酸化合物、あるいは他の高分子電解質を添加したり、さらには溶媒を含浸させたりする方法などが知られている。燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明に適用できる。

また本発明においては、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。さらには、多孔性のフィルムやシート（多孔膜）に含浸して複合化する方法、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強する方法などが知られており、これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

フィルムの厚みは、特に制限はないが $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。実用に耐えるフィルムの強度を得るには $10 \mu\text{m}$ より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには $200 \mu\text{m}$ より薄い方が好ましい。膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、触媒を含むガス拡散電極からなる陽極及び陰極と、陽極と陰極との間に配置される高分子電解質膜からなる膜－電極接合体を、水素ガス

または空気あるいは酸素ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボン板からなるセパレータの間にはさみ、セルに組み込むことによって得られる。

該触媒としては、水素または酸素の酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものをを用いることができるが、白金の微粒子または白金合金微粒子を用いることが好ましい。該微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられる。

該ガス拡散電極のガス拡散層に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが好ましい。

また、本発明のブロック共重合体は、固体高分子形燃料電池の触媒層を構成する触媒組成物の一成分であるプロトン伝導材料としても使用可能である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。

尚、ブロック共重合体の評価は、以下のように行った。

ブロック共重合体を5～20重量%の濃度になるようにN,N-ジメチルアセトアミド（以下DMAcと略称する）に溶解し、ガラス板上にキャスト製膜し、乾燥してフィルムを作製した。フィルムのプロトン伝導度を、温度80℃、相対湿度90%の条件で交流法で測定した。またフィルムの吸水率を、乾燥したフィルムを100℃の脱イオン水に2時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。

実施例 1

(1) 2-フェニルフェノール102gをクロロベンゼン400ml中に溶解させた。これに無水臭化第一銅5.74gとベンズイミダゾール4.73gを加え、酸素雰囲気下、50℃で7時間攪拌した。反応終了後、塩酸を含むメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ過、乾燥してポリ(2-フェニルフェニレ

ンエーテル) を 42.5 g 得た。

(2) 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 20 g とデカフルオロビフェニル 27.3 g を DMAc 200 ml に溶解させ、炭酸カリウム 11.4 g を添加し、80℃で4時間攪拌した。末端フッ素のポリ(オキシ-4, 4'-オクタフルオロビフェニレンオキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレン) を 43.8 g 得た。

(3) フラスコに、窒素気流下にポリ(2-フェニルフェニレンエーテル) を 6 g、ポリ(オキシ-4, 4'-オクタフルオロビフェニレンオキシ-1, 4-フェニレンスルホニル-1, 4-フェニレン) を 14 g、デカフルオロビフェニルを 0.67 g、炭酸カリウム 0.44 g、DMAc 100 ml を加え 80℃にて5時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を 10%塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、60℃にて減圧乾燥して 20.2 g のブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体 2 g に 98%硫酸 20 ml を加えて室温下にて2日間攪拌した。大量の氷水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、さらに洗液が中性になるまでイオン交換水による洗浄を繰返した後、減圧乾燥してスルホン化したブロック共重合体 2.1 g を得た。該ブロック共重合体のイオン交換容量を滴定法で測定した結果、1.49 meq/g であった。ブロック共重合体の評価結果を表1に示した。

比較例 1

フラスコに、窒素気流下、上記と同様に製造したポリ(2-フェニルフェニレンエーテル) を 30 g、スミカエクセル PES 5003P (住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン) を 70 g、炭酸カリウム 2.8 g、DMAc 400 ml およびトルエン 40 ml を加え、加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。80℃に冷却してデカフルオロビフェニル 5.68 g を添加し、80℃にて4時間、100℃で2時間加熱攪拌し

た。反応液を10%塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、60℃にて減圧乾燥して102gのブロック共重合体を得た。

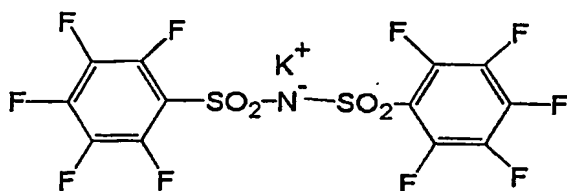
得られたブロック共重合体100gを濃硫酸1000mlに加える以外は、実施例1と同様の方法で、スルホン化されたブロック共重合体を108.4g得た。該ブロック共重合体のイオン交換容量は、1.67meq/gであった。ブロック共重合体の評価結果を表1に示した。

参考例1（ジスルホニルイミドの製造例）

室温下、塩化アンモニウム964gを含む水溶液に、ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド468gのアセトン溶液を滴下し、その間水酸化ナトリウム水溶液でpH=7に調整した。析出した生成物をろ過し、トルエンから再結晶することにより、ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドを白色結晶として156g得た。¹H-NMR、¹⁹F-NMRおよびIRにより構造を確認した。

ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドのテトラヒドロフラン溶液に2倍モルのNaHを加え、引き続いて等モルのペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリドをゆっくり添加し、60℃で反応させた。反応マスを濾過した後、濾液を濃縮し、メタノールに溶解させこれにKOHメタノール溶液を加え、目的のジスルホニルイミド（以下BSIと略称する）をカリウム塩型として得た。アセトン-メタノール混合溶媒から再結晶精製した。

ペンタフルオロベンゼンスルホンアミド156gを1200mlのテトラヒドロフラン溶液に溶解させ、NaH（60%in oil）27.2gを加え、引き続いてペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド173gをゆっくり添加し、60℃で6時間反応させた。反応マスを濾過した後、濾液を濃縮し、メタノールに溶解させこれにKOHメタノール溶液を加え、目的のジスルホニルイミドのカリウム塩（以下BSIと略称する）を析出させた。アセトン-メタノール混合溶媒から再結晶精製し、白色結晶としてBSIを100g得た。



実施例 2

フラスコに、窒素気流下に B S I を 0.5 g、ヒドロキノンスルホン酸カリウム塩を 0.23 g、炭酸カリウム 0.16 g、ジメチルスルホキシド 4 ml を加え 80℃ にて 16 時間加熱撹拌した。その後、実施例 1 で製造したポリ（オキシ-4, 4'-オクタフルオロビフェニレンオキシ-1, 4-フェニレンスルホン-1, 4-フェニレン）0.91 g を加え、80℃ で 13 時間、100℃ で 20 時間反応させた。反応終了後、反応液を 10% 塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。ブロック共重合体が褐色の固体として 1.20 g 得られた。該ブロック共重合体のイオン交換容量を滴定法で測定した結果、1.17 meq/g であった。ブロック共重合体の評価結果を表 1 に示した。

比較例 2

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを 16 : 15 のモル比で、炭酸カリウム共存下にジフェニルスルホンを溶媒として 200 ~ 290℃ の温度で重縮合することにより、末端水酸基のポリエーテルスルホンを合成した。

フラスコに、窒素気流下に B S I を 5.15 g、ヒドロキノンスルホン酸カリウム塩を 1.94 g、炭酸カリウム 1.59 g、DMSO 40 ml を加え 80℃ にて 6 時間加熱撹拌した。その後、上記で合成した末端水酸基のポリエーテルスルホン 10.8 g を加え、80℃ で 10 時間反応させた。反応終了後、実施例 2 と同様にしてポリマーを回収した。ブロック共重合体が茶色の固体として 14.4 g を得た。該ブロック共重合体のイオン交換容量を滴定法で測定した結果、

1. 0.5 meq/g であった。ブロック共重合体の評価結果を表1に示した。

表1

	プロトン伝導度 (S/cm)	吸水率 (%)
実施例1	1.5×10^{-1}	73
比較例1	1.0×10^{-1}	78
実施例2	8.1×10^{-2}	53
比較例2	1.9×10^{-2}	59

本発明のブロック共重合体は、耐熱性、プロトン伝導性に優れるのみならず耐水性、化学的安定性にも優れた高分子電解質膜を与え、燃料電池のプロトン伝導膜等の電解質として有用である。

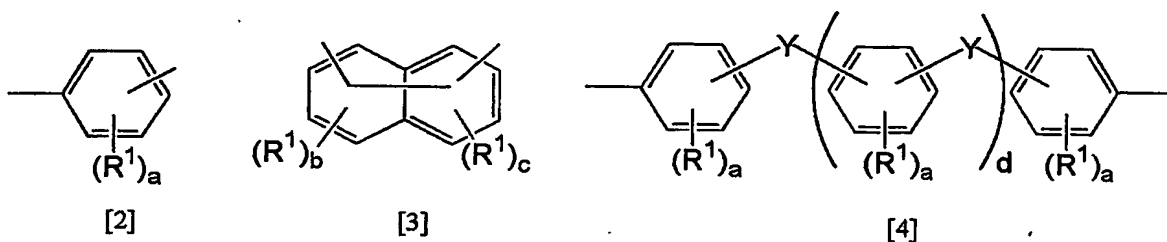
請求の範囲

1. 酸基を有するブロックおよび酸基を実質的に有さないブロックをそれぞれ少なくとも一つ有し、全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックにおける繰返し単位の一方向の末端基が酸素及び／又は硫黄であって、かつ酸基を実質的に有さないブロックの繰返し単位の少なくとも一つがハロゲン原子を含むことを特徴とするブロック共重合体。

2. ハロゲン原子を含むブロックの繰返し単位が、下記一般式[1]



(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は互に独立に下式[2]、[3]または[4]で示される2価の芳香族基を表す。



(R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ヒドロキシル基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。 R^1 が複数ある場合は、それらは同一であっても異なっても良いし、 R^1 同士が結合してその結合が環状構造の一部を構成していてもよい。 a 、 b 、 c はそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、 b と c の和は0～6であり、 d は0～2の整数を表す。 Y は、直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^2)_2-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～6のアルキレンジオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表す。 Y が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。 R^1 、 Y (複数ある場合は、そのうちの少なくとも1個)のいずれかはハロゲン原子を含む。 R^2 は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表

し、2つの R^2 は、同一であっても異なっても良く又環を形成していても良い。))で示される請求項1記載のブロック共重合体。

3. ハロゲン原子を含むブロックのハロゲン原子がフッ素原子であることを特徴とする請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

4. 酸基がスルホン酸基またはスルホニルイミド基である請求項1～3いずれかに記載のブロック共重合体。

5. 請求項1～4いずれかに記載のブロック共重合体を有効成分とする高分子電解質。

6. 請求項5記載の高分子電解質を含有する高分子電解質膜。

7. 請求項5記載の高分子電解質を含有する触媒組成物。

8. 請求項6記載の高分子電解質膜を用いた燃料電池。

9. 請求項7記載の触媒成分を用いた燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G81/00, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02,
H01M8/10//C08L87:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G81/00, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02,
H01M8/10, C08L87/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1091435 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 11 April, 2001 (11.04.01), Claims; page 6, Par. Nos. [0040] to [0045]; page 7 Par. No. [0058] & JP 11-329062 A Page 7, Par. Nos. [0040] to [0044]; page 8, Par. No. [0057] & JP 2000-200616 A & WO 99/59216 A1	1, 3-9 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2003 (14.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13100

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1126537 A1 (ASAHI GLASS CO. LTD.), 22 August, 2001 (22.08.01), Claims; page 5, Par. No. [0039] to page 6, Par. No. [0050]; page 7, Par. Nos. [0065] to [0066] & JP 2002-216804 A Page 5, Par. Nos. [0024] to [0032]; page 6, Par. Nos. [0040] to [0041] & JP 2002-212246 A & CA 2336720 A1 & CN 1310190 A & US 2001/0018144 A1 & KR 2001082156 A	1, 3-9 2
A	JP 2002-260687 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 2002-289222 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 October, 2002 (04.10.02), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00 C08J5/22 H01B1/06 H01M8/02 H01M8/10
// C08L87:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G81/00 C08J5/22 H01B1/06 H01M8/02 H01M8/10
C08L87/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 1091435 A1 (Daikin Industries, Ltd.) 2001. 04. 11, 特許請求の範囲, 第6頁 [0040] - [0045], 第7頁 [0058] & JP 11-329062 A, 第7頁 [0040] - [0044], 第8頁 [0057] & JP 2000-200616 A&WO 99/59216 A1	1, 3-9 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 1126537 A1 (ASAHI GLASS COMPAN Y LTD.) 2001. 08. 22, 特許請求の範囲, 第5頁 [0 039] - 第6頁 [0050], 第7頁 [0065] - [006 6] & JP 2002-216804 A, 第5頁 [0024] - [0032], 第6頁 [0040] - [0041] & JP 200 2-212246 A&CA 2336720 A1&CN 1310 190 A&US 2001/0018144 A1&KR 2001 082156 A	1, 3-9 2
A	JP 2002-260687 A (住友化学工業株式会社) 200 2. 09. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-289222 A (三井化学株式会社) 2002. 10. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9